

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 61014979
PUBLICATION DATE : 23-01-86

APPLICATION DATE : 29-06-84
APPLICATION NUMBER : 59136118

APPLICANT : DAIO SEISHI KK;

INVENTOR : KAWAMURA MICHIO;

INT.CL. : B41M 5/00 D21H 5/00

TITLE : INK JET RECORDING PAPER

ABSTRACT : PURPOSE: To provide the titled recording paper excellent in water resistance and fluorescent brightness and imparting good color tone, constituted by containing an anionic fluorescent brightener, a cationic resin and a nonionic water-soluble cellulose derivative in the surface layer of interior of paper.

CONSTITUTION: An anionic fluorescent brightener [optimally, bis(triazinylamino) stilbenedisulfonic acid derivative] (A), a cationic resin (pref., dicyanodiamide) (B) as a water resisting agent and nionic water-soluble cellulose derivative [optimally, hydroxyethyl cellulose (derivative)] (C) are added to the surface layer or interior of paper to obtain objective recording paper.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-14979

⑬ Int.CI.

B 41 M 5/00
D 21 H 5/00

識別記号

序内整理番号

6771-2H
7921-4L

⑭ 公開 昭和61年(1986)1月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 インクジェット記録用紙

⑯ 特願 昭59-136118

⑰ 出願 昭59(1984)6月29日

⑱ 発明者 宮本 幸治 伊予三島市紙屋町5番1号 大王製紙株式会社三島工場内
⑲ 発明者 浅井 敏一 伊予三島市紙屋町5番1号 大王製紙株式会社三島工場内
⑳ 発明者 岡本 博 伊予三島市紙屋町5番1号 大王製紙株式会社三島工場内
㉑ 発明者 河村 道雄 伊予三島市紙屋町5番1号 大王製紙株式会社三島工場内
㉒ 出願人 大王製紙株式会社 伊予三島市紙屋町2番60号
㉓ 代理人 井理士 永井 義久

明細書

1. 発明の名称

インクジェット記録用紙

2. 特許請求の範囲

(1) アニオン性螢光増白剤とカチオン性樹脂とノニオン性でしかも水溶性のセルロース誘導体とを紙の表面または内部に含むことを特徴とするインクジェット記録用紙。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、水溶性インクを用いてインクジェット記録を行う用途に向けて、耐水性を低下することなく螢光増白性が改善したインクジェット記録用紙に関する。

[従来の技術]

一般に、インクジェット記録に使用されるインクは、印刷性や噴射ノズルの詰り等から直接染料または酸性染料等を水に溶解した水溶性インクが用いられている。

一方、記録用紙については、低サイズ度の上

質紙あるいはインクの吸収性を改善した造工紙などが使用されている。

しかしながら、上記のように水溶性インクを使用していることもある、記録用紙に水がかかると、記録部分がにじんだり、消失してしまうことがあり、記録物としての価値を失ってしまう問題がある。

そこで、従来から用紙の耐水性を増す試みがなされてきた。たとえば、特開昭52-53012号、同53-49113号、同55-150396号、同57-36692号、同57-64590号、同57-64591号、同59-52689号、あるいは本出願人の先願である特願昭59-45175号等を挙げることができる。

一方、製紙業界では、上質紙、造工紙、白板紙等の製造に際し、用紙の外観上の白さを高める場合、あるいは印刷後の色彩性を良好にするために、螢光増白剤が使用されている。インクジェット記録用紙においても、記録部分の色彩

性を高めるために、螢光増白剤が一般的に使用されている。

〔本発明が解決しようとする問題点〕

このように、インクジェット記録用紙の製造に当って、耐水化剤および螢光増白剤を併用することが望まれる。

この場合、耐水化剤として、本出願人の先願である特願昭59-45175号に示したカチオン性樹脂（高分子物質）が特に好ましく、あるいは一般に他のカチオン性のものが望ましい。たとえば、特開昭59-52689号公報では、ジシアンジアミドホルマリン縮合物であるカチオン性樹脂が使用されている。しかし、同公報技術では、螢光増白剤として、ベンゾイミダゾール誘導体等のカチオン性螢光増白剤を使用している。ところが、継縫加工で一般的に使用されているカチオン性またはノニオン性の螢光増白剤は、セルロースに対する親和力が弱く、紙への染着性がアニオン性のものより劣る欠点がある。しかも、カチオン性またはノニオン性の

溶性のセルロース誘導体、たとえばヒドロキシエチルセルロースをも使用することに特徴がある。

〔作用〕

本発明によると、螢光増白性および耐水性が共に低下しない理由は明らかでないが、ノニオン性でしかも水溶性のセルロース誘導体（以下、単に添加剤ともいう）が保護コロイドの役目をし、アニオン性螢光増白剤とカチオン性耐水化剤との化学的反応を抑制するためではないかと考えられる。

〔発明の具体例〕

以下、本発明をさらに具体的に説明する。

本発明に係るアニオン性螢光増白剤としては、ビス（トリアジニルアミノ）スチルベンジスルホン酸誘導体が特に好ましい。

$$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$$
 を含むもの、含まないもの

とて比較すると $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$ を含まない

特開昭61-14979(2)

螢光増白剤の中には、水不溶性であったり、紙に使用しても増白効果が悪く、かえって黄変等の着色を招くものがあり問題が多い。

したがって、アニオン性螢光増白剤を使用せざるを得ないのであるが、カチオン性耐水化剤と併用すると、その耐水性のみならず螢光増白効果を著しく低下させるという問題点がある。

したがって、本発明の目的は、かかる従来の問題点を一挙に解決し、耐水化性能および螢光増白効果が共に優れたインクジェット記録用紙を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、この目的の達成のため、アニオン性螢光増白剤とカチオン性樹脂とノニオン性でしかも水溶性のセルロース誘導体とを紙の表面または内部に含ませる手段を探っている。

すなわち、本発明はアニオン性螢光増白剤とカチオン性樹脂による耐水化剤とを併用すること、しかもその併用に当ってそれぞれの効果を十分に発揮させるためにノニオン性でしかも水

方が耐水化剤との反応が抑制され螢光増白剤・耐水性の低下は殆んど見られないと考えられる。

なお、カチオン性またはノニオン性の螢光増白剤にはビレン誘導体、クマリン誘導体、カーボスチアリル誘導体、ビスベンゾオキサゾリル誘導体、チアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、イミダゾロン誘導体、ピラゾリン誘導体、ベンジジン誘導体、ナフタルイミド誘導体、ビスステリルビフェニール誘導体等が知られているが、現在主に使用されているのは、クマリン誘導体、ピラゾリン誘導体等である。

これらカチオン性又はノニオン性の螢光増白剤の螢光増白剤はアニオン性螢光増白剤より劣る。また水不溶で操作性の点で悪いものもある。

本発明によるアニオン性螢光増白剤を使用すると、セルロース繊維との染着力が強く増白効果も大きい。また、水溶性であり操作性の点で良く、さらにコストの点でも一般的に安いという利点がある。

本発明に係る耐水化剤については、特願昭59

特開昭61-14979(3)

-45175号のように、構造中にイミンを有するものが好ましく、ジシアジアミド・ホルムアルデヒド重結合物・ポリアルキレンポリアミン・ジシアジアミノドアンモニウム塩結合物・ホルムアルデヒドと脂肪族アミノカーボンの結合物等を用いることができる。

ここでノニオン性でしかも水溶性のセルロース誘導体、例えばヒドロキシエチルセルロースを使用することにより、アニオン性螢光増白剤と耐水化剤を併用した場合の螢光増白性と耐水性の低下を抑制することができる。これはノニオン性で水溶性のセルロース誘導体が保護コロイドの役目をしているためと考える。

ヒドロキシエチルセルロース等のノニオン性セルロース誘導体の使用範囲については螢光増白剤の等量以上添加することが必要であり、等量以下の場合は保護コロイドとしての効果が見られなくなる。ノニオン性でしかも水溶性のセルロース誘導体にはヒドロキシエチルセルロース・メチルセルロース又はこれらの誘導体があるが、

性でしかも水溶性のセルロース誘導体については抄紙時にサイズプレス等で外添する方法、あるいはコーティングカラーに混ぜてサイズプレス・エアーナイフ・ブレードコーティング・ロールコーティング等にて施工する方法にて紙の表面又は内部に加えられる。

また本発明に係る螢光増白剤・耐水化剤・ヒドロキシエチルセルロース等についてはサイズ剤・被膜バンド・デンブン・紙力増強剤等を含む紙に外添あるいは施工しても何ら各々の効果を阻害しない。

さらにコーティングカラー調製時に使用されるビグメント(合成シリカ・珪質炭酸カルシウム・クレー・焼成クレー等)およびバインダー(デンブン・ラテックス・PVA・カゼイン等)その他分散剤・潤滑剤・消泡剤等と併用しても何ら各々の効果を阻害しないことは明らかである。

[実施例]

本発明を実施例に従ってさらに説明する。な

ヒドロキシエチルセルロース又はこの誘導体が印字品質(特に耐じみ)への悪影響が少なく、使用する場合最も好ましい。なお、螢光増白剤・耐水化剤ヒドロキシエチルセルロースの水溶液を散布する場合のヒドロキシエチルセルロースの配合部数は1~5重量部(水100部に対する配合部数)の範囲が印字品質・耐水性・螢光増白性の点から好ましい。ヒドロキシエチルセルロース等のノニオン性でしかも水溶性のセルロース誘導体以外に保護コロイドとして効果がある薬品としてアニオン性のセルロース誘導体、例えばCMC・アルギン酸ソーダ等さらにカチオン性のセルロース誘導体が考えられるが、これらは使用するには不適当である。つまり、CMC・アルギン酸ソーダについてはアニオン性であるため、カチオン性の耐水化剤と化学反応を起こしやすく、またカチオン性のセルロース誘導体は螢光増白剤と化学反応を起こしやすいため、併用するには不適当である。

本発明に係る螢光増白剤・耐水化剤・ノニオ

ン性でしかも水溶性のセルロース誘導体についてはシャープ製インクジェットカラーイメージプリンタI0-0700を使用して印字を行った。インキはシャープ製インクジェットプリンタ用カラーインキ(シアン・イエロー・マゼンタ・ブラックの4色)を使用し、幅14mm長さ50mmの単色印字を各色について行い耐水性の評価用とした。

また、別途ブラックのドット印字を行いたじみの評価用とした。上記印字したサンプルについては、次の方法にて評価を行った。

(1)耐水性: 印字直後の反射密度をマクベス反射密度計RD-514にて測定し、この時の測定値をAとする。次に、ステンレス皿に水道水を十分満たし前記印字サンプルを10分間浸漬した。長波長ガラス板上に乗せて恒温恒湿状態(20℃、65%RH)で24時間放置乾燥し、再び反射密度計RD-514で密度を測定する。この時の測定値をBとする。耐水性の評価については $B/A \times 100$ の値が90%以上を◎、70%以上90%未満を○、70%

特開昭61-14979(4)

多末梢を×というように3段階で評価した。

(2)にじみ：ドット印字を行ったサンプルについてルーベ(倍率：50倍)でドット部分を観察してにじみの有(×)、無(○)の評価を行った。

(3)螢光増白性：自然光の下での無添加品に比べての増白効果を効果のない方から×、○、◎の3段階に分けて視覚評価を行った。

以下に実施例・比較例を示すが本発明のアニオニ性螢光増白剤・耐水化剤・ノニオン性でしかも水溶性のセルロース誘導体を使用すれば印字品質への悪影響を与えるに螢光増白性が高く色彩性が良く、しかも耐水性の良好なインクジェット記録用紙が得られる。なお評価試験結果については第1表に示すが、実施例1と3で最も良好な結果が得られている。

(実施例1)

フリーネス(C・S・F)380mlのLBKP 80直丘部、450mlのNBKP 20直丘部からなる原料パルプに、填料として「ALPHATAK」(米国E.C.C社製：鏡成クレー)を15直丘

部(パルプ100直丘部に対する配合部数)内添し長綿抄紙板を使用して坪量70g/m²の原紙を抄造した。この原紙に「PVA-105」(クラレ社製：ポリビニルアルコール)3直丘部螢光増白剤として「ケイコールBRAL」(新日本化工社製：ビス(トリアジニルアミノ)スチルベンジスルホン酸鈉塩基〔トリアジン環に--NH-C6H4-SO3Na基を含まない〕)1部、耐水化剤として「ネオフィックスRNF-70」(日華化学工業社製：ポリアルキレンポリアミン・ジシアノジアミドアンモニウム塩結合物〔塩化亜鉛を含む〕)5部、さらに「HEC QP-09L」(ダイセル化学工業社製：ヒドロキシエチルセルロース)1部を水100直丘部に混合溶解し、この水溶液をサイズプレス装置にて乾燥固型分で5g/m²塗布し、本実施例1の用紙を得た。

(実施例2)

螢光増白剤として「ケイコールBXNL」(新日本化工社製：ビス(トリアジニルアミノ)スチルベンジスルホン酸鈉塩基〔トリアジン環に

--NH-C6H4-SO3Na基を含む)を使用した以外

は実施例1と同一条件で用紙を得た。

(実施例3)

螢光増白剤として「ブランコホーPAL」(バイエル・ジャパン社製：ビス(トリアジニルアミノ)スチルベンジスルホン酸鈉塩基)を使用した以外は実施例1と同一条件で用紙を得た。

(実施例4～7)

実施例1と同様にして用紙を得るが、ヒドロキシエチルセルロース(HEC QP-09L)の配合部数を0.5、3、5、7直丘部(水100直丘部に対する配合部数、以下同様)と変更して実施例4～7の用紙を得た。

(比較例1～4)

螢光増白剤を変更した以外は実施例1と同一条件にて比較例1～4の用紙を得た。

	品名	メーカー	螢光増白剤の組成
比較例1	ブランコホーD8S80S	バイエル・ジャパン	ビラゾリン誘導体
・2	ブランコホーDCR	・	同上
・3	ブランコホーANR	・	クマリン誘導体
・4	ケイコールWS	新日本化工	同上

(比較例5～7)

ヒドロキシエチルセルロースを無添加にした以外は実施例1～3と同一条件にて各々比較例5～7の用紙を得た。

(比較例8)

螢光増白剤を無添加以外は実施例1と同一条件にて比較例8の用紙を得た。

(比較例9～11)

実施例1のヒドロキシエチルセルロースを次の製品に各々変更した以外は実施例1と同一条件にて比較例9～11の用紙を得た。

	銘柄	メーカー	製品の種類	例
比較例9	CMCダイセル<1105>	ダイセル化学工業	CMC(カルボキシメチルセルロース)	アニオニ性セルロース誘導体
・10	ケルギンRL	三晶	アルギン酸ナトリウム	・
・11	メトローズSM-15	倍越化学	メチルセルロース	ノニオン性セルロース誘導体

特開昭61-14979(5)

第 1 表

No	發光増白剤の種類	耐水化剤の種類	保濕コロイド用 薬品	發光 増白性 (◎○×)	耐水性				耐水性 (○×)	耐じみ (○×)	備考
					シアン	イエロー	マゼンタ	ブラック			
実験例1	ケイコールBRAL1部	メオフィックスRNF-7.0 5部	HEC QP-09L1部	◎	9.5	9.7	9.6	9.8	◎	○	
2	BXNL1部	〃	〃	○	8.5	8.2	8.4	8.3	○	○	
3	ブランコーPAL1部	〃	〃	◎	9.8	9.7	9.4	9.5	◎	○	
比較例1	DBS 80% 1部	〃	〃	○	9.3	9.8	9.6	9.4	◎	○	
2	DCR1部	〃	〃	×	9.6	9.6	9.5	9.5	◎	○	ブランコーDC R耐水不溶
3	ANR1部	〃	〃	×	9.4	9.3	9.7	9.6	◎	○	錦布染色化
4	ケイコールWWS1部	〃	〃	×	9.5	9.5	9.4	9.3	◎	○	同上
5	BRAL1部	〃	(無添加)	×	2.4	4.1	3.6	3.9	×	○	
6	BXNL1部	〃	〃	×	2.8	3.8	2.5	3.5	×	○	
7	ブランコーPAL1部	〃	〃	×	2.5	4.2	2.8	4.2	×	○	
8	(無添加)	〃	HEC QP-09L1部	×	9.4	9.7	9.6	9.5	◎	○	
実験例4	ケイコールBRAL1部	〃	0.5部	×	5.5	4.8	5.3	5.0	×	○	
5	〃	〃	3部	◎	9.2	9.7	9.5	9.6	◎	○	
6	〃	〃	5部	◎	9.3	9.4	9.6	9.3	◎	○	
7	〃	〃	7部	◎	9.5	9.1	9.2	9.1	◎	×	
比較例9	〃	〃	CMC 1% <1105>1部	×	3.0	3.6	2.8	3.5	×	○	
10	〃	〃	ケハゼン RL1部	×	2.5	1.9	2.2	2.0	×	○	
11	〃	〃	メトローズ SM-151部	○	5.4	5.7	5.2	5.6	○	×	

注) 薬品部数は水100質量部に対する配合部数を表わす。

手 続 補 正 書

昭和59年9月7日

特許庁長官 志賀 学 殿
1. 事件の表示

昭和59年特許 国第1361189

2. 発明の名称 インクジェット記録用紙

3. 補正をする者

本件との関係 特許出願人

住所 大王製紙株式会社

氏名(名前)

4. 代理人 〒136

住所 東京都江東区亀戸1丁目42番14号

ハビーハインズ亀戸505号

電話 03(681)1766

氏名 (H264) 井理士 水井 久



5. 補正命令の日付 自免補正

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の便

明細書、第6頁、誤13行: 「發光増白剤」とあるのを、
「發光増白性」と補正する。

特許庁
59.9.19
審査課
水井